

No. PCT/PTO 23 DEC 2004
PCT/EP 03/06589 #2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 AUG 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EPO-BERLIN
14 -07- 2003

Aktenzeichen: 102 29 103.9

Anmeldetag: 25. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Agrolinz Melamin GmbH, Linz/AT

Bezeichnung: Vorrichtung und Verfahren zur thermischen Wasseraufbereitung

IPC: C 02 F 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Vorrichtung und Verfahren zur thermischen Wasseraufbereitung

- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 9.

10 In der Verfahrenstechnik müssen häufig Abwasserströme von unerwünschten Stoffen gereinigt werden. Dazu ist es bekannt, die Abwässer thermisch zu behandeln.

15 Damit die Behandlung erfolgreich ist, d.h. die für die Einleitung in ein Gewässer nötige Güte hat, ist eine gewisse Verweilzeit bei vorbestimmten Temperaturen notwendig.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, die besonders für die Reinigung von Abwässern geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die Verwendung mindestens eines Strömungsleitmittels wird eine im Wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter erreicht. Damit wird die Rückvermischung vermieden. Durch mindestens ein Heizmittel im Behälter (Hydrolizer) wird die Einstellung einer vorbestimmten Temperatur ermöglicht.

30 Vorteilhafterweise weist das Strömungsleitmittel mindestens eine Wand auf, um die die Abwasserströmung geleitet wird. Die Wand kann dabei auch aus einem Siebboden gebildet sein. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Strömungsleitmittel
35 abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist. Damit wird das Abwasser mäanderförmig durch den Behälter geleitet.

Mit Vorteil ist ein Heizmittel zwischen zwei Strömungsleitmitteln angeordnet, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Strömung. Durch die aufsteigen
5 Blasen wird die Strömung unterstützt.

Dabei ist es vorteilhaft, wenn ein Heizmittel eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist. Auch ist es vorteilhaft, wenn das Heizmittel eine
10 elektrische Heizung aufweist.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung liegt vor, wenn der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist. Bei einer weiteren vorteilhaften
15 Ausgestaltung weist der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung zur Abführung von Gasen auf.

Auch ist es vorteilhaft, wenn mindestens zwei Vorrichtungen dieser Art in Reihe geschaltet sind.
20

Die Aufgabe wird für melaminhaltige Abwässer auch durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. Demnach wird eine effiziente Zersetzung die Temperatur in der Vorrichtung größer gleich 190°C eingestellt, insbesondere im Bereich von 220°C bis 240°C . Dabei liegt der Druck vorteilhafter Weise zwischen 30 bar und 100 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar liegt.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die
30 Figuren der Zeichnungen an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Fließbild einer Abwasserreinigung einer Melaminanlage;

Fig. 2a eine schematische Schnittansicht entlang der Längsachse einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

5 Fig. 2b eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene B-B in Fig. 2a;

Fig. 2c eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene C-C in Fig. 2b.

10

Im Folgenden wird das eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens und eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung anhand der Aufbereitung von Abwasser einer Melamin-Anlage dargestellt. Grundsätzlich ist
15 die Vorrichtung aber auch zur Aufbereitung von anderen Abwässern verwendbar.

Bevor auf die konstruktiven Details der Vorrichtung eingegangen wird, soll das Abwasserreinigungsverfahren
20 beschrieben werden.

Das von einer Melaminanlage bzw. aus einem Sammelbehältersystem kommende Abwasser enthält eine Mischung aus folgenden Stoffen bzw. ihren Ammonium- und Natriumsalzen (typische Werte):

| | | |
|----|-----------------|-----------------------------|
| | • Ammoniak | 1-10 g/kg |
| | • Kohlendioxid | 1-18 g/kg |
| | • Harnstoff | bei An- und Abfahrprozessen |
| 30 | • Cyanursäure | 0.1-0.2 g/kg |
| | • Ammelid | 2-6 g/kg |
| | • Ammelin | 4-12 g/kg |
| | • Melamin | 2-6 g/kg |
| | • Melam | 0.01g/kg |
| 35 | • Cyanmelamin | |
| | • Ureidomelamin | |
| | • NaOH | 7-17 g/kg |

Fogt pH-Wert von um 12

5 Ziel ist es, aus die schädlichen Wasserinhaltsstoffe des Abwassers zu zersetzen, um CO_2 , NH_3 bzw. HCO_3^- , CO_3^{2-} und NH_4^+ zu erhalten. Es soll ein neutrales bis mindestens 30°C kühlbares, ammoniakfreies Abwasser (je nach Einleitbedingungen) vorliegen. NH_3 und Teile des CO_2 werden weiter verwendet.

10 Die am stärksten aus dem Abwasser ausfallende Verbindung ist Melamincyanurat, ein Salz der Cyanursäure. Deshalb muss die Cyanursäure weit genug abgebaut werden.

15 Bei der Abkühlung ausfallendes Melamincyanurat verlegt sofort die Kühler. Wird der Feststoff in einem Kristallisierungsapparat auskristallisiert ist das aufwendig und die Verwendung des Feststoffes wird erschwert. Melamin hat meist noch eine etwas höhere Konzentration, die aber, wenn der Ammoniak gut abgetrennt ist, für die
20 Einleitbedingungen hinsichtlich der erlaubten Grenzwerte meist noch nicht kritisch ist.

Alle Melamin- und Oxoamminotriazine (OAT) werden mit Wasser stufenweise zu Ammoniak und Kohlendioxid abgebaut. Der Gleichgewichtsdruck, der sich über der Lösung einstellt und der gehalten werden muss, um Verdampfung zu verhindern, hängt von der Temperatur und dem Ammoniak- und Kohlendioxidgehalt der Lösung ab.

30 Um eine akzeptable Abbaugeschwindigkeit der unerwünschten Substanzen im Abwasser zu erzielen, muss die Temperatur größer gleich 190°C gewählt werden. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto schneller wird die Reaktion des Abbaus ablaufen, was den Apparat tendenziell verkleinert und
35 verbilligt. Aber mit steigender Temperatur steigt der Gleichgewichtsdruck, was den Apparat tendenziell wegen der steigenden Wandstärken verteuert. Ein geringer Teil kann auch

verdampft werden. Da der Dampf eine wesentlich höhere Ammoniak- und Kohlendioxidkonzentration als die Flüssigkeit besitzt, sinkt die Konzentration dieser Stoffe in der Flüssigphase und der Gleichgewichtsdruck fällt, was tendenziell zu einer Verbilligung des Apparates führt. Da der Hauptteil des Dampfes aber aus Wasser besteht und die Wärmebilanz beim Gegenstrom-Wärmetausch Ein-/Austritt stört, stellt die Verdampfung einen erheblichen Energieverlust dar, der die Prozesskosten tendenziell erhöht.

Zwischen diesen Tendenzen wird ein Optimum gesucht, das bei 220 bis 260°C Reaktionstemperatur und einem Druck von 30 bis 100 bar, insbesondere 30 bar bis 60 bar liegt. Die Verdampfung ergibt sich dann aus der Beladung des Abwassers.

Das Grundfließbild ist Fig. 1 dargestellt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur thermischen Zerlegung ist der Hydrolizer R5, der über vom Abwasserstrom durchströmt wird. Im folgenden wird die Anbindung dieses Apparates an die Melaminanlage dargestellt.

Das belastete Abwasser wird im Wärmetauscher E1 mit der Restwärme des am Kolonnensumpf C8 abgezogenen Abwassers vorgewärmt. Mit der Pumpe P2 wird es auf Hydrolysedruck gebracht, d.h. den Druck bei dem der thermische Abbau betrieben werden soll. Im Gegenstromwärmetauscher E3 wird es mit der Wärme des vom Hydrolizer R5 abströmenden Wasser fast bis zur Reaktionstemperatur vorgeheizt. Der Wärmetauscher E4 dient zum Anfahren der Anlage und zum Ausgleich von Abstrahlungs- und Wärmetauschverlusten. Im beheizten Hydrolizer R5 finden die chemischen Umsetzungen zu Ammoniak und Kohlendioxid bei Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur statt. Dabei fällt der pH-Wert. Reaktionswärmen und Verdampfungsverluste werden über die Heizregister im Hydrolizer R5 zugeführt. Der Druck im Hydrolizer R5 wird über das Entspannungsventil V7 geregelt. Der Dampf wird der Kolonne C8 zugeführt. Der Füllstand im Hydrolizer R5 wird

über das Entspannungsventil V8 geregelt, nachdem der Abstrom seine Wärme im Gegenstromwärmetauscher E3 an den Zustrom abgegeben hat. Damit entstehen abgesehen von den Verdampfungsverlusten minimale Wärmeverluste, auf beiden
5 Seiten des Wärmetauschers herrscht der gleiche Druck, Reaktionsdruck und am Flüssigkeitsspannungsventil V6 kommt es nicht zur Teilverdampfung.

In der geteilt ausgeführten Kolonne C8, C9 wird in der
10 Kolonne C8 der Ammoniak ausgetrieben. Die Kolonne C8 wird am Sumpf über den Wärmetauscher E14 beheizt. Das Abwasser wird am Sumpf der Kolonne über den erwähnten Wärmetauscher E1 mit der Pumpe P15 füllstandsgeregelt abgezogen. Das Abwasser wird mit Kohlendioxid neutralisiert und dem Kanal zugeführt. Der
15 Dampf der Kolonne C8 wird der Gaswäsche C9 unten zugeführt. Am Sumpf von C9 wird über P10 Flüssigkeit abgezogen. Diese wird über V17 Stromgeregelt in einen Rücklauf für C8 und in einen über E11 stark gekühlten Rücklauf für C9 aufgeteilt. Durch die starke Kühlung des Rücklaufes von C9 kann der
20 gesamte Gasstrom in C9 kondensiert werden. Ein Teil des von P10 geförderten Stromes wird darüber hinaus über eine Füllstandsregelung über die Pumpe P12 ausgekreist. Dieser Strom ist eine konzentrierte wässrige Lösung von Ammoniak und Kohlendioxid der in der Harnstoffanlage aufgearbeitet wird. Über das Ventil V13 wird der Druck in den Kolonnen gehalten und Inert ausgekreist. Die Abluft kann einer Wäsche zugeführt werden.

In Fig. 2a, 2b, 2c sind eine Ausführungsform des Hydrolizer
30 R5 dargestellt. Fig. 2a zeigt dabei eine schematische Schnittansicht, die Fig. 2b und 2c zeigen Schnitte entlang der Linien B-B, bzw. C-C.

Der Hydrolizer R5 kann prinzipiell auch in mehreren in Reihe
35 geschalteten Apparaten ausgeführt werden, wobei der Hauptgasanteil im ersten entsteht.

Der Hydrolizer R5 ist ein zylindrischer liegender Apparat, dessen Enden mit elliptischen Böden abgeschlossen sind. Das Innere besteht aus einem System von mehreren verbundenen Kammern, die durch die wechselseitig angeordneten Über- und Unterlaufwehre 1, 2 als Strömungsleitmittel entstehen. Die Wehre sorgen für ein wechselseitiges Auf- und Abströmen der Flüssigkeit und sorgen so für geringe Rückvermischung. Das Abwasser tritt am Eintritt 10 in den Hydrolizer R5 und strömt gemäß der angegebenen Pfeilrichtung durch den Apparat und tritt beim Auslass 20 wieder aus dem Apparat aus.

Im unteren Teil der Kammern mit Aufstrom befindet sich jeweils ein Heizregister 3 als Heizmittel. Die durch den Wärmeeintrag einsetzende Blasenbildung unterstützt so die Gesamtströmung.

Das Heizregister 3 besteht z.B. aus einer Rohrschlange oder einem Rohrbündel, die mit Dampf beheizbar sind. Auch andere Einbauten z.B. Siebböden sind an Stelle der Wehre denkbar. Der Flüssigkeitsspiegel 11 steht zwischen der Apparateoberkante und der Oberkante der Überlaufwehre 1, so dass einerseits der Überlauf gewährleistet ist und andererseits ein gemeinsamer Gasraum zwischen Auf- und Abstromkammer entsteht. Jeder Gasraum ist in eine darüber liegende Sammelleitung 21 eingebunden, die Gasabführung 22 und Atmung und damit einheitlichen Füllstand in allen Kammern ermöglicht.

In den Fig. 2b und 2c sind zwei Schnittansichten entlang der Ebene B-B bzw. C-C dargestellt. Dabei zeigt die Fig. 2b eine Seitenansicht eines Strömungsleitmittels 2 mit einem Unterlaufwehr. Fig. 2a zeigt ein Strömungsleitmittel 1 mit einem Überlaufwehr.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von der

8

erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen
Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten
Ausführungen Gebrauch machen.

5

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbaren Behälter,
5 gekennzeichnet durch
mindestens ein Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.
10
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungsleitmittel (1, 2) mindestens eine Wand, insbesondere durch einen Siebboden gebildet, aufweist, um die die Abwasserströmung geleitet
15 wird.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Strömungsleitmittel (1, 2) abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und
20 eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist.
4. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Heizmittel (3) zwischen zwei Strömungsleitmitteln (1, 2) angeordnet ist, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Strömung.
5. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Heizmittel (3) eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist.
6. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
35 Heizmittel (3) eine elektrische Heizung aufweist.
7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist.

- 5 8. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung (22) zur Abführung von Gasen aufweist.
- 10 9. Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Vorrichtungen (R5) in Reihe geschaltet sind.
- 15 10. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Vorrichtung (R5) größer gleich 190° , insbesondere im Bereich von 220°C bis 240°C .
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Vorrichtung (R5) zwischen 30 bar und 100 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar liegt.
- 30 12. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser vor dem Hydrolyzer (R5) mindestens einmal vorgewärmt wird.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Vorwärmung des Zulaufs des Hydroliters durch einen Wärmetauscher (E3) erfolgt, der im Gegenstrom mit dem Ausgangsstrom des Hydrolizers (R5) beheizt wird.
14. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von

11

melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser über den Hydrolizer (R5) zu einer Kolonne (C8) geleitet wird, wobei das Kopfprodukt der Kolonne (C8) zur
5 Gaswäsche (C9) geleitet wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur thermischen
Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbaren
5 Behälter, gekennzeichnet durch mindestens ein
Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im Wesentlichen
mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und
mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur
Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.

10

Fig. 2a

Fig.1

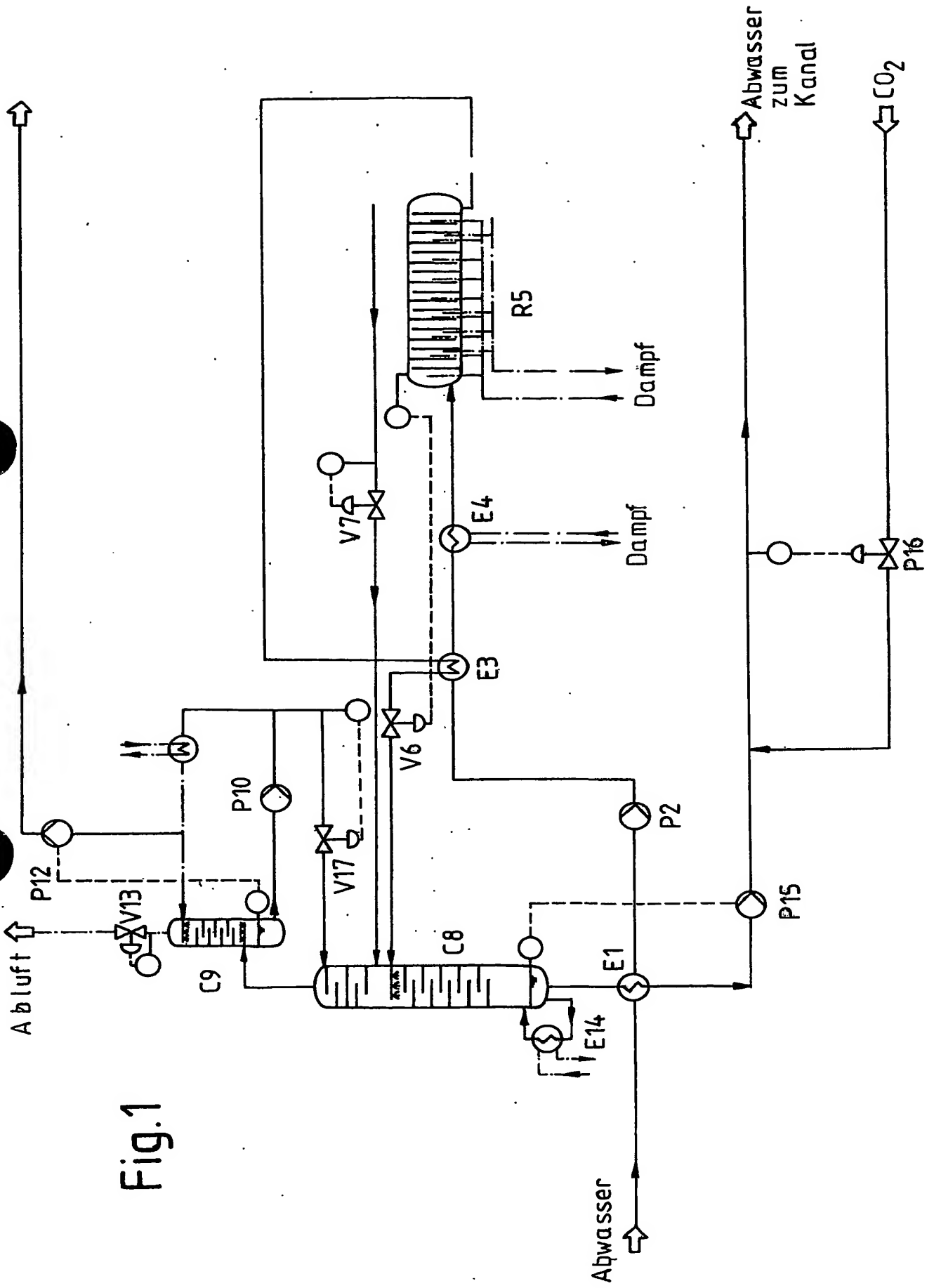


Fig. 2a

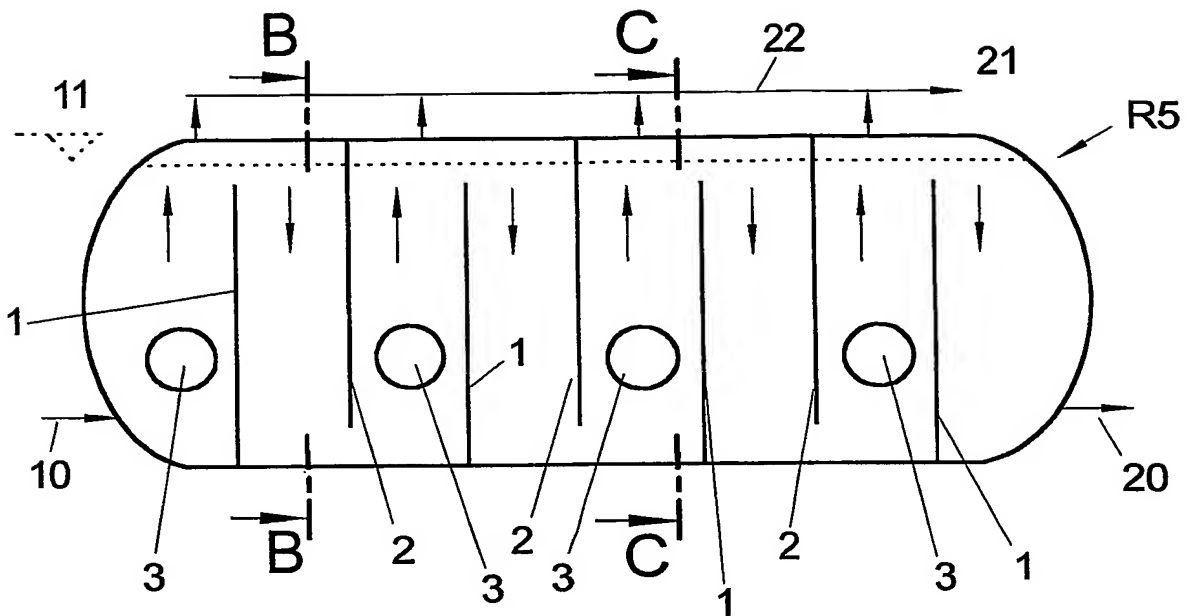


Fig. 2b

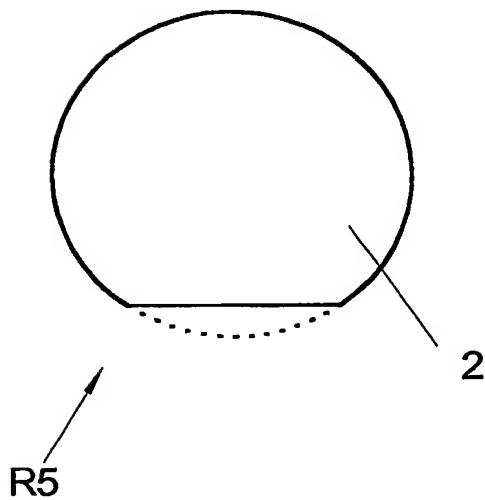


Fig. 2c

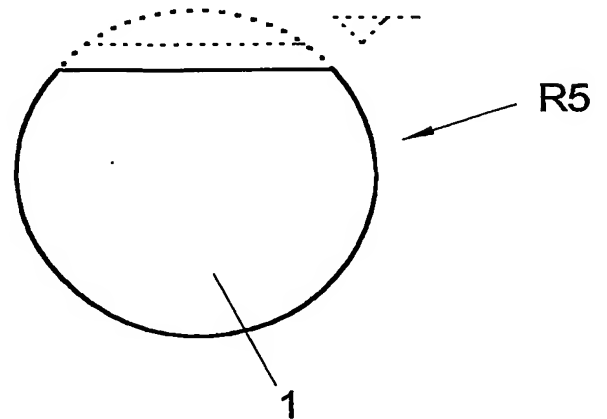
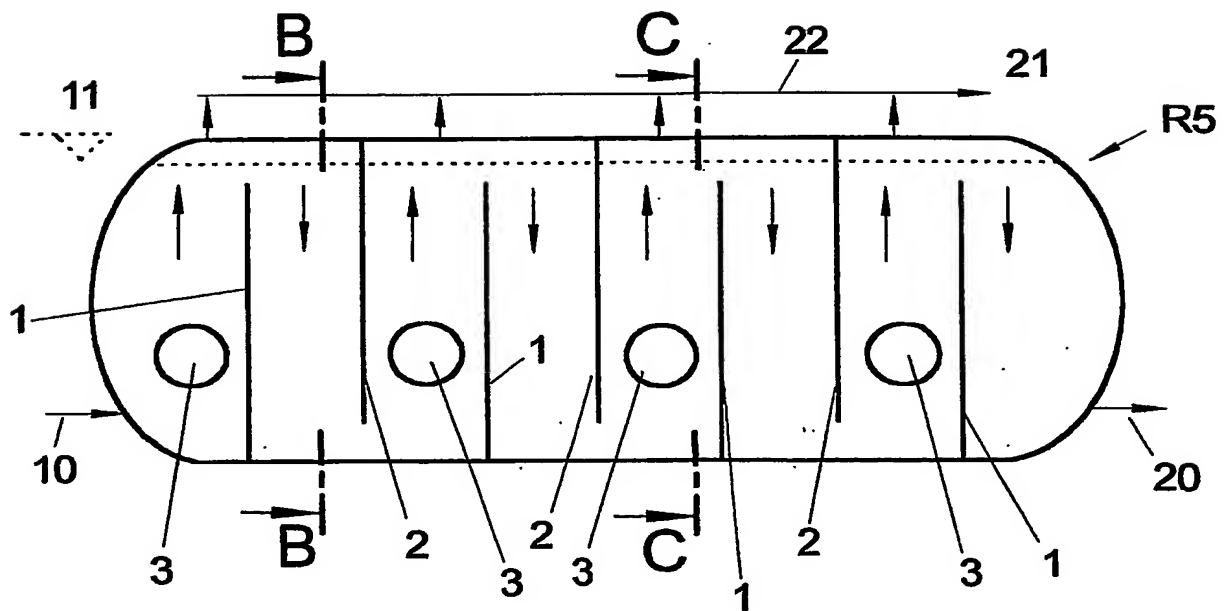


Fig. 2a



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.